

(19) Japan Patent Office (JP)

(12) Gazette of Patent Publication (A)

(11) Patent Number: H11-40130

(43) KOHYO Publication Date: February 12, 1999

5 (51) Int.Cl.⁶ ID Symbol FI
H01M 2/16 H01M 2/16 P
10/40 10/40 Z

Request for Examination: Not Requested

Number of Claims: 4 FD (Total Number of Pages: 7)

10 (21) Application Number: H9-208322

(22) Filing Date: July 18, 1997

(71) Applicant: 000122298

Oji Paper Co., Ltd.

4-7-5, Ginza, Chuo-ku, Tokyo

15 (71) Applicant: 000002185

Sony Corporation

6-7-35, Kitashinagawa, Shinagawa-ku,
Tokyo

(72) Inventor: Setsuo TOSHIMA

20 c/o Oji Paper Co., Ltd.

Functional Material Development Research
Center

2-3-2, Higashi Shinozaki, Edogawa-ku,
Tokyo

25 (72) Inventor: Makoto WAKAI

c/o Oji Paper Co., Ltd.

Packaging Technology Development
Resarch Center
2-3-2, Higashi Shinozaki, Edogawa-ku,
Tokyo

5

(74) Attorney: Hiroshi NAKAMOTO, Patent Attorney
(and theree others)

Continue to the last page

10

Continued from the front page

(72) Inventor: Terumi FUJIMATSU
c/o Oji Paper Co., Ltd.
Paper manufacturing Technology Resarch
Center
2-3-2, Higashi Shinozaki, Edogawa-ku,
Tokyo

15

(72) Inventor: Yasuo TOMITA
c/o Sony Corporation
6-7-35, Kitashinagawa, Shinagawa-ku,
Tokyo

(72) Inventor: Kazuya KOJIMA
c/o Sony Corporation
6-7-35, Kitashinagawa, Shinagawa-ku,
Tokyo

20

25

11-40130

(54) [Title of the Invention]

Separator for secondary batteries

(57) [Abstract]

5

[Problem]

To provide a high-quality, high-strength, thin separator for secondary batteries having excellent heat resistance.

[Means of Solution]

A separator for secondary batteries being a thin porous sheet obtained by impregnating a nonwoven fabric comprising heat-resistant fibers with a heat-resistant resin, the sheet having a rupture temperature of 250°C or higher and a tensile strength of 1.0 kg/15mm-width or higher.

[Claims]

15

[Claim 1]

A separator for secondary batteries being a thin porous sheet obtained by impregnating a nonwoven fabric comprising heat-resistant fibers with a heat-resistant resin, characterized in that the sheet has a rupture temperature of 250°C or higher and a tensile strength of 1.0 kg/15mm-width or higher.

[Claim 2]

A separator for secondary batteries, characterized in that the heat-resistant resin is a phenol resin or a polyimide resin.

[Claim 3]

25

The separator for secondary batteries according to claim 1 or 2, characterized in that the thickness of the thin porous sheet is 40 µm or

less and the average pore diameter thereof is 0.5 to 5 μm .

[Claim 4]

The separator for secondary batteries according to any one of claims 1 to 3, characterized in that the heat-resistant fibers are para-oriented aramid fibers.

[Detailed Description of the Invention]

[0001] [Technical Field to which the Invention Pertains]

The present invention relates to a separator for secondary batteries, and more particularly to a separator for secondary batteries that can be used as a power source in various electronic equipment, especially to a high-quality thin separator for secondary batteries having excellent heat resistance and high strength.

[0002] [Prior Art]

Secondary batteries have come to be used as power sources for portable electronic equipment, such as OA, FA, household electric appliances, communication equipment, etc., and recently, from energy and environmental concerns, also as large-scale high-capacity power sources such as uninterruptible power sources, electric migration media, and load conditioners. As a result of the reduction in size and weight imposed by the devices in which they are used, such secondary batteries used as power sources must have excellent properties as regards volume and mass energy densities, as well as superior safety and long-term storability. Secondary batteries used include for instance nickel cadmium batteries, nickel hydride batteries, and, more recently, lithium ion batteries, currently being researched and developed, and which apparently have the highest energy density.

[0003] In such lithium ion secondary batteries, lithium is eluted upon charging, as a lithium ion, from the positive electrode active material of the positive electrode into the electrolyte of a separator, and penetrates into the negative electrode active material of the negative electrode; upon discharging, the lithium ions that had entered the negative electrode material of the negative electrode are discharged into the electrolyte and return again to the positive electrode active material of the positive electrode to carry out thereby the charge/discharge operation.

[0004] Most such lithium ion secondary batteries are square-type batteries, in which the active material is applied onto one or both faces of a metal-foil collector to create sheet-like positive and negative electrodes, a plurality whereof are then sequentially laminated with interposed separators of polyethylene or polypropylene, to yield electrode pairs of a predetermined size; alternatively, the lithium ion batteries are cylindrical cell batteries, in which long positive and negative electrodes are rolled with interposed separators of polyethylene or polypropylene. The properties required herein of the separators to be used include for instance a predetermined tensile strength for winding, and as positive and negative electrodes, electrical and mechanical separability, and ionic permeability. As such separators are mostly used microporous films of polyolefin resins such as polyethylene, polypropylene or the like.

[0005] [Problem to be Solved by the Invention]

However, the above batteries are problematic in that, when internal shorts occur inside the battery, the separator between the

positive and negative electrodes facing the location where the short has occurred may undergo heat-shrinkage and heat-melting, causing a direct short of the positive/negative electrodes; as a result, the internal short propagates releasing large amounts of heat in the vicinity and blowing out large amounts of gas.

[0006] A nail perforation test, in which a positive and negative electrode short is artificially provoked by driving a nail into the battery from outside, is usually performed as a simulation test of internal shorts in batteries. The present inventors discovered that in batteries such as the above-mentioned lithium ion secondary batteries, the process leading to large gas blowouts upon nail driving involved partial shorts by nail-driving, large current flows in the positive/negative electrodes caused by partial shorts through nail-driving, resistance-induced release of heat in the electrode sections, heat-melting of the separator disposed between opposing positive and negative electrodes, loss of separation power of the separator, and large heat release through contact between opposing positive/ negative electrodes. In light of the above, it is an object of the present invention to prevent heat-melting of separators between opposing positive and negative electrodes even when internal shorts occur inside batteries, such as lithium ion secondary batteries or the like, and to minimize damage to the battery itself and the influence thereof on the surrounding area.

[0007] [Means for Solving the Problem]

In order to solve the above problems, the separator for secondary batteries of the present invention has the following

constitution. Specifically, the separator for secondary batteries of the present invention is a thin porous sheet obtained by impregnating a nonwoven fabric comprising heat-resistant fibers with a heat-resistant resin, the sheet having a rupture temperature of 250°C or higher and a tensile strength of 1.0 kg/15mm-width or higher. A second invention of the present invention is a separator for secondary batteries characterized in that the heat-resistant resin of the above first invention is a phenol resin or a polyimide resin. A third invention of the present invention is a separator for secondary batteries according to the above first, second inventions, characterized in that the thickness of the sheet is 40 µm or less and the average pore diameter is 0.5 to 5 µm. A fourth invention of the present invention is a separator for secondary batteries according to any one of the above first through third inventions, characterized in that the heat-resistant fibers are para-oriented aramid fibers.

[0008] [Embodiment of the Invention]

Heat-resistant fibers used in the present invention include for instance para-oriented aramid fibers or the like. In order to improve papermaking properties beating is preferably performed to yield a freeness of 140 ml or less. Through the beating process, the fibers become ultra-fine fibers of 1 µm or less, and papermaking properties and strength are improved. The ultrafine heat-resistant fibers obtained through beating are made into paper in a wet-type paper machine to yield thin sheets. The obtained sheets are impregnated with heat-resistant resin at a concentration of 10% or more, and a viscosity of 100cp or less, after which they are compressed and thermally treated

to yield a separator for secondary batteries. Other suitable heat-resistant fibers include for instance polyimide fibers, phenol resin fibers, poly(para-phenylene benzobisoxazole) fibers (PBO), polyphenyl sulfone fibers (PPS), polyether ether ketone fibers (PEEK), alumina fibers, quartz fibers, alumina silica fibers, etc.

5

[0009] Provided the goal of the invention is achieved, the heat-resistant resins used in the present invention may be either thermoplastic resins or thermosetting resins, though phenol resins or polyimide resins are especially suitable. Other suitable heat-resistant resins include for instance silicone resins, epoxy resins, furan resins, 10 fluororesins, amide imide resins, imide resins, etc.

10

[0010] The method for impregnating the heat-resistant resin in the present invention involves impregnating the sheets with a resin solution having a concentration of 10% or more of heat-resistant resin, and a viscosity of 100 cp or less. Depending on the use of the final product, the thermal treatment used herein may be a combination of hot calendering and curing treatments. The rupture temperature of the battery separator according to the present invention is 250°C or higher. The tensile strength is 1.0 kg/15mm-width or higher.

15

20

[0011] The use of the separator according to the present invention allows minimizing damage to the battery itself and the influence thereof on the surrounding area, when internal shorts occur inside batteries, without heat-melting of separators between opposing positive and negative electrodes, and without thermal runaway caused by internal shorts.

25

[0012] [Examples]

The present invention is explained next in detail by way of examples and comparative examples. The scope of the present invention is not limited to these examples. In the method for evaluating the rupture temperature (TMA system), a load of 70 g is applied to a 3 mm-wide sample strip, which is heated at 15°C/ min until rupture, the temperature at rupture being the rupture temperature.

5 [0013] Example 1

10 1-fibril-type para-oriented aramid fibers (Twaron 1094, from Nihon Aramid) were further beaten to yield a fiber slurry having a freeness of 50 ml, to which was added an emulsion of thermosetting phenolic resin at a solids weight ratio of 5%; then the pulp was processed in a TAPPI hand-papermaking sheet machine to yield a thin paper having a basis weight of 20 g/m². The dry sheet obtained was 15 dipped in a phenol resin varnish (Univeks N, from Unitika Co., concentration 10%, viscosity 10 cp) dissolved in alcohol, and was homogenized by passing through a squeeze-roll. The thickness of the sheet was adjusted to 30 µm using a metal roll calender heated to 250°C, with a nip pressure of 250 kg/cm. Curing was then carried out 20 in an oven at 160°C for 30 minutes. The obtained sheet had a rupture temperature of 400°C, and a tensile strength of 1.6 kg/15mm-width. The average pore diameter of the sheet was 1.0 µm. This separator was built into a square-type lithium ion secondary battery described below, to evaluate battery performance.

25 [0014] The examples are described hereinafter while referring to FIGs. 1, 2 and 3. In FIGs. 2 and 3, 10 is a flat square-type battery case; this flat square-type battery case 10 comprises a battery

case body 10a made for instance of 300 μm thick stainless steel plate, about 115 mm long in the longitudinal direction and about 22 mm wide, and a top cover 10b made of 1 mm thick stainless steel plate. As illustrated in FIG. 1, inside the flat square-type battery case 10 is housed a laminate 14 obtained by mutually laminating sheet-like positive electrodes 2 and sheet-like negative electrodes 3, with separators 8 according to the present invention interposed therebetween.

[0015] The positive electrodes 2 are manufactured as follows. Lithium carbonate and cobalt carbonate were mixed to a Li/Co molar ratio = 1, and the mixture was then fired at 900°C for 5 hours to synthesize a positive electrode active material (LiCoO_2). This positive electrode active material was crushed using an automatic mortar to yield a LiCoO_2 powder. 91wt% of a mixture obtained by mixing 95wt% of the LiCoO_2 powder thus obtained with 5wt% of lithium carbonate were mixed with 6wt% of graphite, as a conductor material, and 3wt% of polyvinylidene fluoride as a binder, to yield a positive electrode active material that was then dispersed in N-methyl-2-pyrrolidone into a slurry; this positive electrode active material slurry was then applied to both faces of strip-shaped aluminum foil, being a positive electrode collector 5, so as to leave free a portion for leads; after drying and compression molding in a roller press, a sheet-like positive electrode 2 is thus manufactured having a positive electrode active material 4 applied on both sides of a positive electrode collector 5.

[0016] The negative electrodes 3 are manufactured as

follows. 10 to 20% of oxygen-containing functional groups were introduced (in what is known as oxygen crosslinking) in petroleum pitch, used as a starting material. This material was then calcinated at 1000°C in an inert atmosphere to yield a non-graphitizable carbon
5 material similar in quality to glassy carbon. 90wt% of this carbon material was mixed with 10wt% of polyvinylidene fluoride as binder to manufacture a negative electrode active material that was then dispersed in N-methyl-2-pyrrolidone into a slurry; this negative electrode active material slurry was then applied to both faces of strip-shaped copper foil, which constitutes a negative electrode collector 7,
10 so as to leave free a portion for leads; after drying and compression molding in a roller press, a sheet-like negative electrode 3 is thus manufactured with a negative electrode active material 6 coated on both sides of a negative electrode collector 7.

15 [0017] The above sheet-like positive electrodes were die cut so as to leave a coated portion of positive electrode active material 4 having a size of, for instance, 107 mm x 265 mm, joined to the lead portion, to yield positive electrodes 2. The above sheet-like negative electrodes were die cut so as to leave a coated portion of negative electrode active material 7 having a size of, for instance, 109 mm x
20 270 mm joined to the lead portion, to yield negative electrodes 3.

25 [0018] As shown in FIG. 1, one positive electrode 2 and one negative electrode 3, between which is interposed a 25 µm thick heat-resistant separator 8 according to the present invention having a size of 112 mm x 273 mm are alternately laminated in 34 pairs to form a rectangular laminate 1 as shown in FIG. 3. Herein, the lead

portions of the positive electrodes 2 are disposed on one side and the lead portions of the negative electrodes 3 are disposed on the other side.

[0019] As illustrated in FIG. 3, the lead portions protruding from one side of this laminate 14 are welded through ultrasonic welding to a positive electrode leadout 11 comprising an aluminum prism. The lead portions protruding from the other side of the laminate 14 are welded through ultrasonic welding to a negative electrode leadout 12 comprising a copper prism.

[0020] As shown in FIG. 3, the laminate 14 welded to the positive electrode leadout 11 and the negative electrode leadout 12 is surrounded by an insulating sheet; the laminate 14 is bolted via insulating rings 17, O-rings 15, and insulating collars 16, to the leadout portions of the top cover 10b using nuts 18 and screws 19, and is then welded and fixed to the battery case body 10a using laser welding. Herein, the flat square-type battery case 10 is filled with an organic electrolyte of LiPF₆ dissolved at a 1 mol/l rate in a mixed solvent of propylene carbonate and diethyl carbonate. A safety valve 13 is also provided on the top cover 10b for relieving gases from inside the airtight flat square-type battery case 10 when the internal pressure thereof exceeds a predetermined value.

[0021] The lithium ion secondary battery according to the present example can yield a secondary battery having a capacity of 47Ah. Incidentally, after charging at 4.2 V the lithium ion secondary battery of the above example, a nail-perforation test was carried out thereon, which resulted in opening of the safety valve after several

seconds to relieve a small amount of blowout gas, though the battery was discharged without thermal runaway. The rate of weight reduction before and after the test was of about 15%. This shows that a smaller weight reduction results in less gas blowout. This also shows
5 that the battery in this Example 1 allows preventing large gas blowout occurrences, without thermal runaway, even in case of internal shorts in the battery, and allows minimizing damage to the battery itself and the influence thereof on the surrounding area.

[0022] Example 2

Following the same procedure as in Example 1, a fiber slurry obtained by mixing at a 40:60 ratio para-oriented aramid fibers (Twaron 1094, from Nihon Aramid), and adjusted to freeness of 40 ml and 80 ml, was stored in a raw-material chest; then elongated thin paper of basis-weight 16 g/m² was prepared using a cylinder paper machine. The dry sheet obtained was subjected to a continuous immersion/drying treatment in a polyimide resin varnish (Semicofine LP-52, from Toray Industries, concentration 10%, viscosity 10cp) diluted with N-methyl pyrrolidone, after which the thickness of the sheet was adjusted to 25 µm using a metal roll calender heated to 250 °C, with a nip pressure of 280 kg/cm. Curing was then carried out passing through an oven at 180°C. The obtained sheet had a rupture temperature of 430°C, and a tensile strength of 2 kg/15mm-width. The average pore diameter of the sheet was 15 µm. This separator was built into a cylinder-type lithium ion secondary battery described
10
15
20
25 below, to evaluate battery performance.

[0023] For manufacturing the lithium ion secondary

battery of Example 2, a positive band-like electrode 40 is manufactured first as in Example 1, by applying a positive electrode active material 4 onto both sides of a positive electrode collector 5 having a size of 280 mm x 1745 mm, while, a negative band-like electrode 41 is manufactured as in Example 1, by applying a negative electrode active material 6 onto both sides of a negative electrode collector 7 having a size of 283 mm x 1750 mm.

[0024] A 25 μm thick heat-resistant separator having a size of 287 mm x 1755 mm was prepared as in the present Example 1, then the negative electrode, the heat-resistant separator, the positive electrode and a separator were stacked in this order as electrode pairs, which were then wound spirally for a predetermined number of turns along the longitudinal direction to form a spiral-like laminate.

[0025] As shown in FIG. 4, one terminal of a negative electrode lead 45 made of nickel as the lead portion was resistance-welded to one side of the negative electrode, while one terminal of a positive electrode lead 46 made of aluminum as the lead portion was resistance-welded to one side of the positive electrode.

[0026] A tubular battery case 47 made of nickel-plated iron, having a diameter of 50 mm and a length of 300.5 mm was prepared; on the bottom of this battery case 47 was inserted an insulating plate, then the spiral-like laminate 44 was inserted into this battery case 47 to be housed therein. Then, the negative electrode lead 45 and the positive electrode lead 46 were respectively welded with a negative electrode terminal 49 and a positive electrode terminal 50 provided on a battery cap 48.

[0027] The interior of this battery case 47 was filled with an electrolyte of LiPF₆ dissolved at a 1mol/l concentration in a mixed solvent of 50 vol% of propylene carbonate and 50 vol% of diethyl carbonate; the battery cap 48 was then fixed by crimping onto the battery case 47 via an insulating sealing gasket impregnated with asphalt, to manufacture thereby a cylindrical large-capacity lithium ion secondary battery having a capacity of 24 Ah. A safety valve 51 is also provided on the to battery cap 48 for relieving gases from inside the airtight battery case 47 when the internal pressure thereof exceeds a predetermined value. Incidentally, after charging at 4.2 V the lithium ion secondary battery of Example 2, a nail-perforation test was carried out thereon, which resulted in opening of the safety valve to relieve instantaneously a small amount of blowout gas; after that, the gas blowout settled and the rate of weight reduction after the test was 18%. A safety level identical to that of Example 1 was thus observed.

[0028] Fibril-type para-oriented aramid fibers (Twaron 1094, from Nihon Aramid) were further beaten to yield a fiber slurry having a freeness of 50 ml, which was mixed at a solids parts ratio of 70/80 with a fiber slurry having a freeness of 200 ml obtained by further beating poly(para-phenylene benzobisoxazole) fibers (PBO-AS by Toyobo Co., Ltd.); to the mixture was added an emulsion of thermosetting phenolic resin at a solids weight ratio of 5% (PR-51464 from Sumitomo Durez); then the resulting pulp was processed in a TAPPI hand-papermaking sheet machine to yield a thin paper having a basis weight of 22 g/m². The dry sheet obtained was dipped in a

fluororesin dispersion (THV-350C, from Sumitomo 3M, concentration 10%, viscosity 15 cp), and was homogenized by passing through a squeeze-roll. The thickness of the sheet was adjusted to 30 µm using a metal roll calender heated to 380°C, with a nip pressure of 5 250 kg/cm. The obtained sheet had a rupture temperature of 300°C, and a tensile strength of 1.3 kg/15mm-width. The average pore diameter of the sheet was 1.3 µm.

[0029] This separator was built into a square-type lithium ion secondary battery, as in Example 1, to evaluate battery performance. In the present example, as shown in FIG. 5, the positive and negative electrode active materials are applied onto one face each of one positive electrode 2 and one negative electrode 3, between which is interposed a 25 µm thick heat-resistant separator 8 according to the present invention, with a size of 112 mm x 140 mm, having thereon and thereunder a 25 µm thick separator with a size of 112 mm x 140 mm comprising a polypropylene microporous film 9; the foregoing are then alternately laminated in 64 pairs to form a rectangular laminate 14 as shown in FIG. 3. Herein, the lead portion 10 of the positive electrodes 2 is disposed on one side and the lead portion of the negative electrodes 3 is disposed on the other side.

[0030] The lithium ion secondary battery according to the present example can yield a secondary battery having a capacity of 45Ah. Incidentally, after charging at 4.2 V the lithium ion secondary battery of the above example, a nail-perforation test was carried out 15 thereon, which resulted in opening of the safety valve after several seconds to relieve a small amount of blowout gas, though the battery 20

was discharged without thermal runaway. The rate of weight reduction before and after the test was of about 10%. This shows that a smaller weight reduction results in less gas blowout. This also shows that the battery in Example 1 allows preventing large gas blowout occurrences, without thermal runaway, even in case of internal shorts in the battery, and allows minimizing damage to the battery itself and the influence thereof on the surrounding area.

5 [0031] Comparative example 1

As a comparative example 1, 40 positive electrodes and 41 negative electrodes identical to those of Example 1 were sequentially laminated with interposed polypropylene microporous films having a thickness of 25 µm, as in FIG. 1, to yield the laminate 14 shown in FIG. 3, the rest of the constitution thereof being identical to that of Example 1; a lithium ion secondary battery having a capacity of 28 Ah was obtained as a result. The battery of Comparative example 1 was subjected to a nail-penetration test, the results of which showed, upon internal short, a large gas blowout, a considerable weight reduction rate of 110%, heat release by all the internal electrodes, as well as thermal runaway.

10 20 [0032] Comparative example 2

A 30 µm thick sheet was obtained as in the sheet of Example 1, except that herein the basis weight was 16 g/m² and no immersion in phenol resin varnish took place. The obtained sheet had a rupture temperature of 206°C, and a tensile strength of 0.8 kg/15mm-width. The average pore diameter of the sheet was 1.4 µm. A square-type battery was manufactured as in Example 1 using this sheet, and the

battery was evaluated. In the results of the nail-perforation test carried out for this Comparative example 2 were observed the occurrence of large gas blowout, a large weight reduction rate of 65%, and as a consequence of internal short, melting of internal electrodes in an area surrounding the nail some 50 mm across, together with thermal runaway.

5 [0033] Comparative example 3

A 40 µm thick sheet was obtained as in the sheet of Example 1, except that herein the freeness was adjusted to 600 ml/liter. The 10 obtained sheet had a rupture temperature of 200°C, and a tensile strength of 0.7 kg/15mm-width. The average pore diameter of the sheet was 10 µm (large). A square-type battery was manufactured as in Example 1 using this sheet, and the battery was evaluated. In the results of the nail-perforation test carried out for this Comparative 15 example 3 were observed the occurrence of large gas blowout, a large weight reduction rate of 71%, and as a consequence of internal short, melting of internal electrodes in an area surrounding the nail some 50 mm across, together with thermal runaway.

[0034] [Effect of the Invention]

In the present invention, it is possible to prevent the effects of 20 internal shorts occurring inside a battery from spreading to neighboring positive and negative electrodes by using the heat-resistant separator of the present invention in a laminate obtained by laminating positive and negative electrodes with interposed separators; the invention is advantageous thus in minimizing damage to the 25 battery itself and the influence thereof on the surrounding area.

[Brief Description of the Drawings]

FIG. 1 is an enlarged cross-sectional diagram illustrating the relevant portion of one example of a lithium ion secondary battery according to the present invention.

5 FIG. 2 is an exploded perspective view of a flat square-type lithium ion secondary battery.

FIG. 3 is an exploded perspective view of a laminate electrode housed in the battery case of FIG. 2.

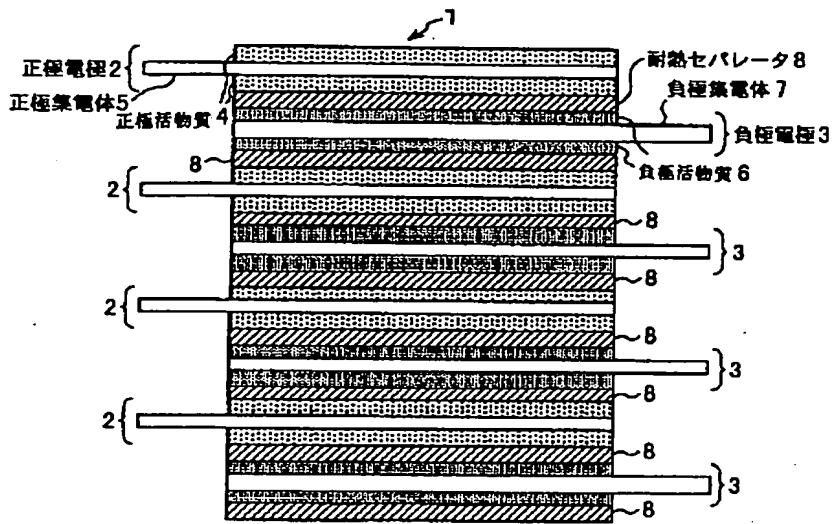
10 FIG. 4 is an exploded perspective view of a cylindrical-type lithium ion secondary battery.

FIG. 5 is an enlarged cross-sectional diagram illustrating the relevant portion of a lithium ion secondary battery according to the present invention.

15 1,14: laminate, 2: positive electrode, 3: negative electrode, 4:
positive electrode active material, 5: positive electrode collector, 6:
negative electrode active material, 7: negative electrode collector, 8:
separator, 9: polypropylene microporous film, 10: battery case, 11:
positive electrode leadout, 12: negative electrode leadout, 13, 51:
safety valve, 15: O-ring, 16: insulating collar, 17: insulating ring, 18:
nut, 19: screw, 44: spiral-like laminate, 45: negative electrode lead, 46:
positive electrode lead, 47: battery case, 48: battery cap, 49: negative
electrode terminal, 50: positive electrode terminal.

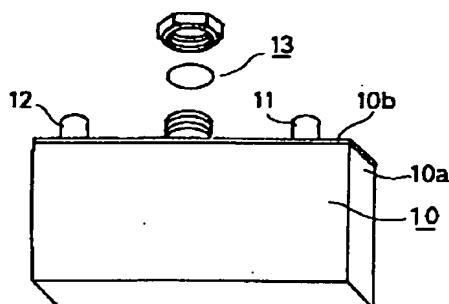
20

[FIG. 1]



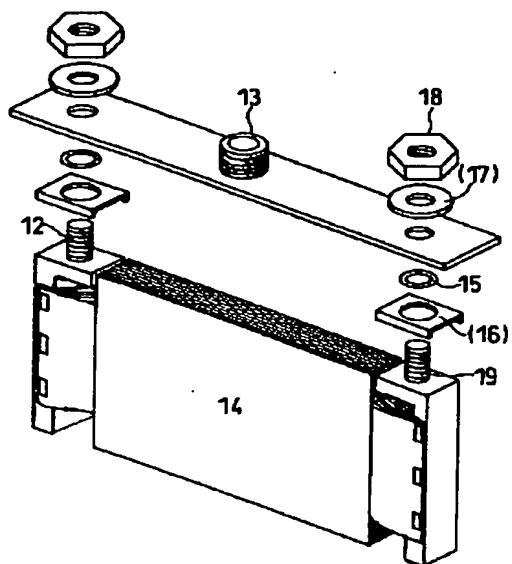
- 2 positive electrode
 3 negative electrode
 4 positive electrode active material
 5 positive electrode collector
 6 negative electrode active material
 7 negative electrode collector
 8 heat-resistant separator

[FIG. 2]

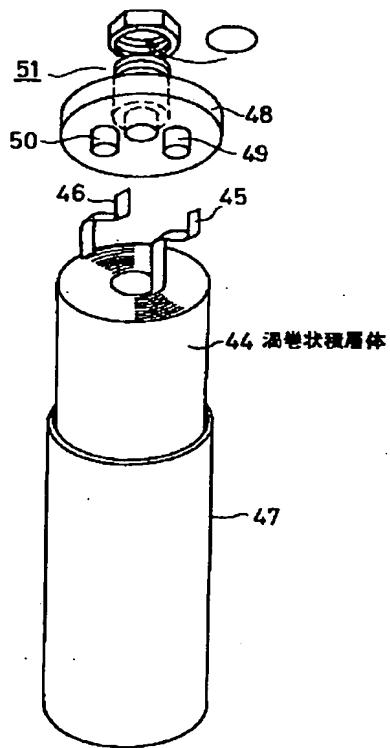


10

[FIG. 3]



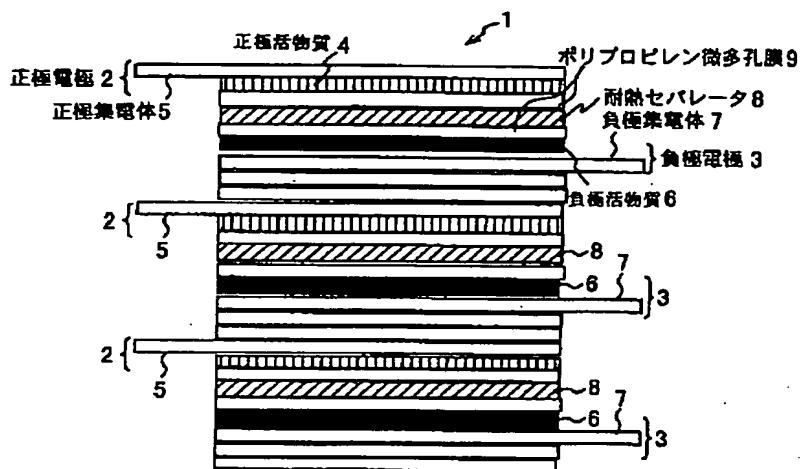
[FIG. 4]



44 spiral-like laminate

5

[FIG. 5]



2 positive electrode

3 negative electrode

4 positive electrode active material

5

positive electrode collector

6 negative electrode active material

7 negative electrode collector

8 heat-resistat separator

9 polypropylene microporous film

引付印

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-40130

(43) 公開日 平成11年(1999)2月12日

(51) Int.Cl.⁶
H 01 M 2/16
10/40

識別記号

F I
H 01 M 2/16
10/40

P
Z

審査請求 未請求 請求項の数4 FD (全7頁)

(21) 出願番号

特願平9-208322

(22) 出願日

平成9年(1997)7月18日

(71) 出願人 000122298

王子製紙株式会社

東京都中央区銀座4丁目7番5号

(71) 出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72) 発明者 豊島 節夫

東京都江戸川区東篠崎2-3-2 王子製紙株式会社機能材開発研究所内

(72) 発明者 若井 誠

東京都江戸川区東篠崎2-3-2 王子製紙株式会社包装技術研究所内

(74) 代理人 弁理士 中本 宏 (外3名)

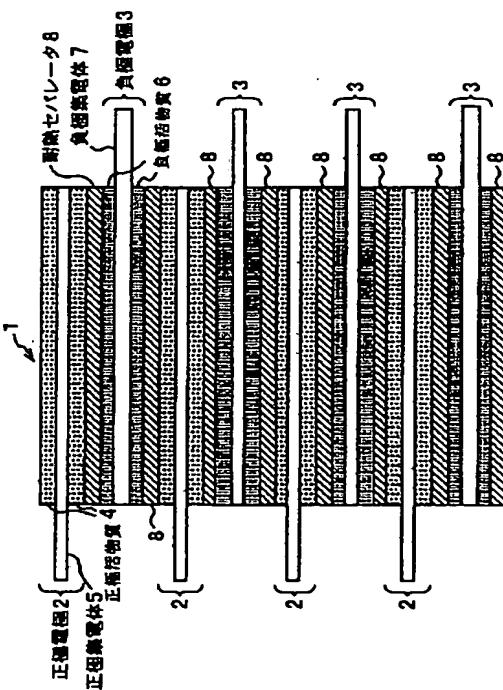
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 二次電池用セパレータ

(57) 【要約】

【課題】 耐熱性にすぐれ、厚さが薄く、高強度、高品質の二次電池用セパレータを提供する

【解決手段】 耐熱性繊維からなる不織布に耐熱性樹脂を含浸した薄葉多孔性シートであって、該シートの破断温度が250°C以上で、かつ引っ張り強さが1.0kg/15mm巾以上であることを特徴とする二次電池用セパレータ。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 耐熱性繊維からなる不織布に耐熱性樹脂を含浸した薄葉多孔性シートであって、該シートの破断温度が250°C以上で、かつ引っ張り強さが1.0kg/15mm巾以上であることを特徴とする二次電池用セパレータ。

【請求項2】 前記耐熱性樹脂がフェノール樹脂又はポリイミド樹脂であることを特徴とする二次電池用セパレータ。

【請求項3】 前記薄葉多孔性シートの厚さが40μm以下、平均孔径が0.5~5μmであることを特徴とする、請求項1又は2に記載の二次電池用セパレータ。

【請求項4】 前記耐熱性繊維がパラ配向アラミド繊維であることを特徴とする請求項1~3のいずれか1項に記載の二次電池用セパレータ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、二次電池用セパレータに関し、更に詳しくは各種電子機器の電源として利用される二次電池で使用するセパレータ、特に、耐熱性に優れ、かつ厚さが薄く、高強度を有する、高品質の二次電池用セパレータに関する。

【0002】

【従来の技術】二次電池は、OA、FA、家電、通信機器等のポータブル電子機器用電源、また最近では、エネルギー、環境問題から、無停電電源、電気移動媒体、コードコンディショナー等の大型大容量電源としても使用される様になって来た。これらの電源で使用される二次電池は、使用する機器の小型、軽量化の要求にともない、体積、重量エネルギー密度が高く、しかも安全で長期保存性に優れたものが要求されている。これら二次電池としては、ニッケル・カドミウム電池、ニッケル水素電池が使用されており、最近では、最もエネルギー密度が高いといわれているリチウムイオン電池の研究、開発が行われている。

【0003】このリチウムイオン二次電池は、充電時はリチウムが正極電極の正極活性物質からセパレータ中の電解液中にリチウムイオンとして溶け出し、負極電極の負極活性物質中に入り込み、放電時にはこの負極電極の負極活性物質中に入り込んだリチウムイオンが電解液中に放出され、この正極電極の正極活性物質中に再び戻ることによって充放電動作を行っている。

【0004】これらのリチウムイオン二次電池は、活性質を金属箔の集電体の表裏両面又は片面に塗布し、シート状の正及び負極電極を作成し、ポリエチレンもしくはポリプロピレンのセパレータを介して所定の大きさの電極対を多数順次積層した角型電池、あるいは長尺の正及び負極電極をポリエチレンもしくはポリプロピレンのセパレータを介して巻回した円筒型電池構造のものがほとんどであった。ここで使用するセパレータに要求される

性能としては、巻取りの為の所定の引っ張り強度、及び、正極、負極の電気的、機械的な隔離性、イオンの通過性が上げられる。このようなセパレータとしては、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン樹脂の微多孔膜が多く使用されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】ところが、電池内部で内部短絡が起きた場合、その箇所が発熱すると、対向する正及び負極電極間のセパレータが熱収縮し、セパレータが熱溶融して正負電極が直接ショートする結果、内部ショートが拡大し、多量の熱を周囲に放出し、多量のガスが噴出するおそれがあるという問題があった。

【0006】一般に電池の内部ショートの模擬試験として、電池外部から針を刺し、人為的に正及び負極電極をショートさせる、針刺し試験が行われている。本発明者は、上述の如きリチウムイオン二次電池等の電池が針刺し時に多量のガス噴出に至る過程では、針刺し部分のショートによって、正負電極に大電流が流れ、電極部での抵抗による発熱が起こり、対向する正及び負極電極間のセパレータが熱溶融し、セパレータの分離機能が無くなり、対向する正負電極同志の接触により大発熱に至ることを見出した。本発明は斯る点に鑑み、リチウムイオン二次電池等の電池内で内部短絡が発生しても、対抗する正及び負極電極間のセパレータが熱溶融することを防ぎ、この電池自体の損傷及び周囲への影響を最小限に抑えることを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するため、本発明の二次電池用セパレータは次の構成をとる。すなわち、本発明は、耐熱性繊維からなる不織布に耐熱性樹脂を含浸した薄葉多孔性シートにおいて、該シートの破断温度が250°C以上、かつ引っ張り強さが1.0kg/15mm巾以上であることを特徴とする二次電池用セパレータである。また、本発明の第二の発明は、上記第一の発明の耐熱性樹脂がフェノール樹脂又はポリイミド樹脂であることを特徴とする二次電池用セパレータである。また、本発明の第三の発明は、該シートの厚さが40μm以下、平均孔径が0.5~5μmであることを特徴とする、上記第一、第二の発明の二次電池用セパレータである。また、本発明の第四の発明は、耐熱性繊維がパラ配向アラミド繊維であることを特徴とする上記第一~第三の発明のいずれかの発明の二次電池用セパレータである。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明に用いる耐熱性繊維としては、たとえばパラ配向アラミド繊維等が挙げられる。抄紙性を改善するため該繊維は、ろ水度が140ml以下となるように叩解することが望ましい。叩解処理により該繊維は、繊維系が1μm以下の超極細繊維となり、抄紙性、強度が改善される。叩解の結果得られた超極細耐

熱性繊維を湿式抄紙機により抄紙して薄葉シートを得る。得られたシートに耐熱性樹脂を濃度10%以上、粘度100cP以下で含浸処理した後、圧縮、熱処理することにより、二次電池用セパレータを得る。その他の耐熱性繊維としては、ポリイミド繊維、フェノール樹脂繊維、ポリパラフェニレンベンゾビスオキサゾール繊維(PBO)、ポリフェニルスルファン繊維(PPS)、ポリエーテルエーテルケトン繊維(PEEK)、アルミニナ繊維、クオーツ繊維、アルミニナシリカ繊維などが好適である。

【0009】本発明に用いる耐熱性樹脂としては、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂のいずれであっても本発明の目的は達成できるが、フェノール樹脂又はポリイミド樹脂がとりわけ好適である。その他の耐熱性樹脂としては、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂、フラン樹脂、フッ素樹脂、アミドイミド樹脂、イミド樹脂なども好適である。

【0010】本発明において耐熱性樹脂を含浸させる方法としては、シートを、耐熱性樹脂濃度10%以上、粘度100cP以下で樹脂溶液に浸漬する。熱処理方法については、最終製品の用途に合わせて、熱キャレンダー処理及びキュアリング処理の組み合わせを用いることができる。本発明におけるバッテリーセパレータの破断温度は250°C以上である。また引っ張り強さは1.0kg/15mm巾以上である。

【0011】作用
本発明によるセパレータを用いれば、電池内で内部短絡が発生しても、対向する正及び負極電極間のセパレータが熱溶融する事がなく、内部短絡に依る熱暴走が発生せず、電池自体の損傷及び周囲への影響を最小限に抑えることができる。

【0012】
【実施例】本発明を実施例及び比較例により更に詳細に説明する。本発明の内容は、実施例に限られるものではない。なお、破断温度の評価方法(TMAシステム)は、3mm巾の短冊状サンプルに70gの加重を加え、15°C/分の昇温速度で加熱したときに破断に至る温度を破断温度とした。

【0013】実施例1
フィブリル形態のパラ配向アラミド繊維(日本アラミド株式会社製トワロン1094)に更に叩解を加え、ろ水度50mLとした繊維スラリーに、熱硬化性フェノール樹脂エマルジョンを固形重量比にて5%加え、TAPP1手抄きシートマシンにて、坪量20g/m²の薄葉紙を抄紙した。できた乾燥シートをアルコールに溶解したフェノール樹脂ワニス(ユニチカ製ユニベックスN 濃度10%、粘度10cP)に浸漬し絞りロールに通過させて均一化させた。このシートを250°Cに加熱した金属ロール製のキャレンダーにて、250kg/cm²の二ップ圧で厚さ調節し、30μmとした。さらに160°Cのオープン中に30分投入しキュアリングを行った。で

きたシートの破断温度は400°C、引っ張り強さは1.6kg/15mm巾であった。また、このシートの平均孔径は1.0μmであった。このセパレータを以下に示す角型リチウムイオン二次電池に組み込み、電池性能を評価した。

【0014】以下、図1、図2及び図3を参照して、説明する。図2、図3において、10は偏平角型電池ケースを示し、この偏平角型電池ケース10は例えば厚さ300μmのステンレス板より成り、横方向の長さが略300mm、縦方向の長さが略115mm、厚さが略22mmの電池ケース本体10aと、厚さ1mmのステンレス板より成る上蓋10bとより構成する。この偏平角型電池ケース10内に図1に示す如くシート状の正極電極2とシート状の負極電極3を本発明のセパレータ8を間に介しながら、交互に積層した積層体14を収納する如くする。

【0015】この正極電極2は次のようにして製作する。炭酸リチウムと炭酸コバルトをLi/C_o(モル比)=1になるように混合し、空気中で900°C、5時間焼成して正極活物質材(LiCoO₂)を合成した。この正極活物質材を自動乳鉢を用いて破碎し、LiCoO₂粉末を得た。このようにして得られたLiCoO₂粉末95重量%、炭酸リチウム5重量%を混合して得られた混合物を91重量%、導電体材としてグラファイト6重量%、結着材としてポリフッ化ビニリデン3重量%の割合で混合して正極活物質とし、これをN-メチル-2-ピロリドンに分散してスラリー状とし、この正極活物質スラリーを正極集電体5である帯状のアルミニウム箔の両面にリード部を残して塗布し、乾燥後、ローラープレス機で圧縮成形し、正極集電体5の両面に正極活物質4が塗布されたシート状の正極電極2を作成する。

【0016】またこの負極電極3は次のようにして作製する。出発物質に石油ピッチを用い、これに酸素官能基を10~20%導入(いわゆる酸素架橋)した後、不活性ガス中1000°Cで焼成したガラス状炭素に近い性質の難黒鉛化炭素材料を得る。この炭素材料を90重量%、結着材としてポリフッ化ビニリデン10重量%の割合で混合して負極活物質を作成し、これをN-メチル-2-ピロリドンに分散してスラリー状とし、この負極活物質スラリーを負極集電体7である帯状の銅箔の両面にリード部を残して塗布し、乾燥後、ローラープレス機で圧縮成形し、負極集電体7の両面に負極活物質6が塗布されたシート状の負極電極3を作成する。

【0017】このシート状の正極電極をリード部に連続した正極活物質4の塗布部の大きさが例えば107mm×265mmとなる如く型抜きし、正極電極2とした。またシート状の負極電極をリード部に連続した負極活物質7の塗布部の大きさが例えば109mm×270mmとなる如く型抜きし、負極電極3とした。

【0018】本例においては図1に示す如くこの1枚の

正極電極2と負極電極3とを、間に厚さ25μm、大きさ112mm×273mmの本発明の耐熱セパレータ8を介して交互に34ペア積層して、図3に示す如く長方体の積層体1を形成する。この場合正極電極2のリード部が一側となる如くすると共に負極電極3のリード部が他側となる如くする。

【0019】また、図3に示す如くこの積層体14の一側より露出したリード部をアルミニウムの角柱より成る正極リード体11に超音波溶接により溶着する如くする。またこの積層体14の他側より露出したリード部を銅の角柱より成る負極リード体12に超音波溶接により溶着する如くする。

【0020】この図3に示す如き正極リード体11及び負極リード体12が溶着された積層体14をこの外周を絶縁シートで覆い上蓋10bにリード体部でOリング15、絶縁カラー16、絶縁リング17を介してナット18とネジ部19とでボルト止めし、その後、電池ケース本体10aに挿入し、上蓋10bを、この電池ケース本体10aにレーザー溶接により溶着固定する。この場合、偏平角型電池ケース10内にプロピレンカーボネット、ジエチルカーボネットの混合溶媒にLiPF₆を1モル／リットルの割合で溶解した有機電解液を注入する。また、この上蓋10bにこの密閉型の偏平角型電池ケース10の内圧が所定値より高くなつたときに、この内部の気体を抜く安全弁13を設ける如くする。

【0021】斯る本例によるリチウムイオン二次電池によれば、容量が4.7Ahの二次電池を得ることができ。因みに、上述例のリチウムイオン二次電池を4.2Vで充電した後、釘刺し試験を行つた結果、数秒後に安全弁が開き少量のガス噴出がある程度で、熱暴走せずに放電した。試験前後での電解液の重量減少率も1.5%程度であった。この重量減少が小さいほどガス噴出が少ないことを示している。この実施例1の電池は内部短絡が発生しても、熱暴走せず、大量のガス噴出を防ぐことができ、電池自体の損傷及び周囲への影響を最小限に抑えることができる事を示している。

【0022】実施例2

実施例1と同様の手段でろ水度を40mlと80mlに調節したパラ配向アラミド繊維（日本アラミド株式会社製トワロン1094）を40対60の比率で混合した繊維スラリーを原料チェストに蓄え、円網抄紙機にて坪量16g/m²の長尺状の薄葉紙を抄紙した。できた乾燥シートをN-メチルビロリドンで希釈したポリイミド樹脂ワニス（東レ製セミコファインLP-52 溫度10%、粘度10cP）に連続含浸乾燥処理後、250°Cに加熱した金属ロール製のキャレンダーにて、280kg/cm²のニップ圧で厚さ調節し、25μmとした。さらに180°Cのオーブン中を通してさせキュアリングを行つた。できたシートの破断温度は430°C、引っ張り強さは2kg/15mm巾であった。また、このシートの平

均孔径は15μmであった。このセパレータを以下に示す円筒型リチウムイオン二次電池に組み込み、電池性能を評価した。

【0023】この実施例2のリチウムイオン二次電池を作成するのに先ず、正極電極40として、実施例1と同じにして、大きさ280mm×174.5mmの正極集電体5の両面に正極活性物質4を塗布した帯状の正極電極40を作成すると共に負極電極41として、実施例1と同じにして、大きさ283mm×175.0mmの負極集電体7の両面に負極活性物質6を塗布した帯状の負極電極41を作成する。

【0024】また厚さ25μm、大きさ287mm×175.5mmの本実施例1と同じ耐熱セパレータを用意し、負極電極、耐熱セパレータ、正極電極、セパレータの順に重ね合わせ、これを電極ペアとすると共にこの電極ペアを長手方向に沿つて渦巻き状に所定回巻回し、渦巻状積層体を形成する。

【0025】また、図4に示す如く、負極電極の一側にリード部としてニッケルより成る負極リード45の一端を抵抗溶接により溶着すると共に正極電極の一側にリード部としてアルミニウムより成る正極リード46の一端を抵抗溶接により溶着する。

【0026】またニッケルメッキを施した鉄型の直径50mm、高さ300.5mmの円筒状の電池缶47を用意し、この電池缶47の底部に絶縁板を挿入した後、この電池缶47に渦巻状積層体44を挿入収納する。この場合電池蓋48に設けた負極端子49及び正極端子50に負極リード45及び正極リード46の夫々の他端を夫々溶接する。

【0027】そして、この電池缶47の中にプロピレンカーボネットを50容量%とジエチルカーボネットを50容量%との混合溶媒中にLiPF₆ 1mol/L／リットル溶解させてなる電解液を注入し、その後、アスファルトを塗布した絶縁封口ガスケットを介して電池蓋48を電池缶47にかしめることで、この電池蓋48を固定し、容量が2.4Ahの円筒型の大容量のリチウムイオン二次電池を作成した。また、この電池蓋48に密閉型の電池ケース47の内圧が所定値より高くなつた時、この内部の気体を抜く安全弁51を設ける如くする。因みにこの実施例2のリチウムイオン二次電池につき4.2Vで充電後、釘刺し試験を行つたところ、安全弁が開き、瞬間少量のガス噴出があったが、その後はガス噴出が納まり、試験後の電解液重量減少率は1.8%であった。従つて、実施例1と同様の安全性が得られる事が確認された。

【0028】実施例3

フィブリル形態のパラ配向性アラミド繊維（日本アラミド株式会社製トワロン1094）に更に叩解を加え、ろ水度50mlとした繊維スラリーに、ポリバラフェニレンベンゾピスオキサゾール繊維（東洋紡株式会社製 P

BO-AS)に叩解を加え、ろ水度200mlとした繊維スラリーを固形分比にて70/80で混合し、熱硬化性フェノール樹脂エマルジョン(住友デュレス株式会社製 PR-51464)を固形重量比にて5%加え、TAPP I手書きシートマシンにて、坪量22g/m²の薄葉紙を抄紙した。できた乾燥シートをフッ素樹脂ディスパージョン(住友3M製 THV-350C 濃度10%、粘度15cP)に浸漬し絞りロールに通過させて均一化させた。このシートを380°Cに加熱した金属ロール製のキャレンダーにて、250kg/cmのニップ圧が厚さ調節し、30μmとした。できたシートの破断温度は300°C、引っ張り強さは1.3kg/15mm巾であった。また、このシートの平均孔径は1.3μmであった。

【0029】このセパレータを実施例1の場合と同様に角型リチウムイオン二次電池に組み込み、電池性能を評価した。本例においては、図5に示すように、正負極活性物質を各々片面に塗布した1枚の正極電極2と負極電極3とを、間に厚さ25μm、大きさ112mm×140mmの本発明の耐熱セパレータ8と、その上下に配置した厚さ25μm、大きさ112mm×140mmのポリプロピレン微多孔膜9からなるセパレータを介して交互に64ペア積層して、図3に示す如く長方体の積層体14を形成する。この場合正極電極2のリード部が一側となる如くすると共に負極電極3のリード部が他側となる如くする。

【0030】斯る本例によるリチウムイオン二次電池によれば、容量が45Ahの二次電池を得ることができる。因みに、上述例のリチウムイオン二次電池を4.2Vで充電した後、釘刺し試験を行った結果、数秒後に安全弁が開き少量のガス噴出がある程度で、熱暴走せずに放電した。試験前後の電解液の重量減少率も10%程度であった。この重量減少が小さいほどガス噴出が少ないことを示している。この実施例1の電池は内部短絡が発生しても、熱暴走せず、大量のガス噴出を防ぐことができ、電池自体の損傷及び周囲への影響を最小限に抑えることができる事を示している。

【0031】比較例1

比較例1として、実施例1と同様の正極電極及び負極電極40枚及び41枚を厚さ25μmのポリプロピレン微多孔膜を介して図1と同様に順次積層して図3に示す積層体14とし、その他は実施例1と同様に構成して容量が28Ahのリチウムイオン二次電池を得た。この比較例1につき釘刺し試験を行った結果、大量のガス噴出が発生し、重量減少率も110%と大きく、内部短絡が発生したときは、内部の電極すべてが発熱して、熱暴走を起こしている事が確認された。

【0032】比較例2

実施例1におけるシートで、坪量を16g/m²とし、フェノール樹脂ワニスの含浸を行わない以外は同様の操

作で厚さ30μmのシートをつくった。できたシートの破断温度は206°C、引っ張り強さは0.8kg/15mm巾であった。また、このシートの平均孔径は1.4μmであった。このシートを用い、実施例1と同様に角形電池を作成し、評価を行った。この比較例2につき釘刺し試験を行った結果、大量のガス噴出が発生し、重量減少率も65%と大きく、内部短絡の発生によって、釘の周囲を約50mm直径の面積で内部の電極が溶融しており、熱暴走を起こしている事が確認された。

10 【0033】比較例3

実施例1におけるシートで、ろ水度を600ml/リットルに調節した以外は同様の操作で厚さ40μmのシートをつくった。できたシートの破断温度は200°C、引っ張り強さは0.7kg/15mm巾であった。また、このシートの平均孔径は10μm(大)であった。このシートを用い、実施例1と同様に角形電池を作成し、評価を行った。この比較例3につき釘刺し試験を行った結果、大量のガス噴出が発生し、重量減少率も71%と大きく、内部短絡の発生によって、釘の周囲を約50mm直径の面積で内部の電極が溶融しており、熱暴走を起こしている事が確認された。

20 【0034】

【発明の効果】本発明によれば正及び負極電極がセパレータを介して積層された積層体に、本発明の耐熱セパレータを用いることで、電池内部で内部短絡が発生しても隣接する正及び負極電極缶に波及することを防ぐことができ、この電池自体の損傷及び周囲への影響を最上限に抑えることができる利益がある。

30 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明リチウムイオン二次電池の一実施例の要部を示す拡大断面図である。

【図2】偏平角型のリチウムイオン二次電池の分解斜視図である。

【図3】図2の電池ケース内に収納される積層電極体の分解斜視図である。

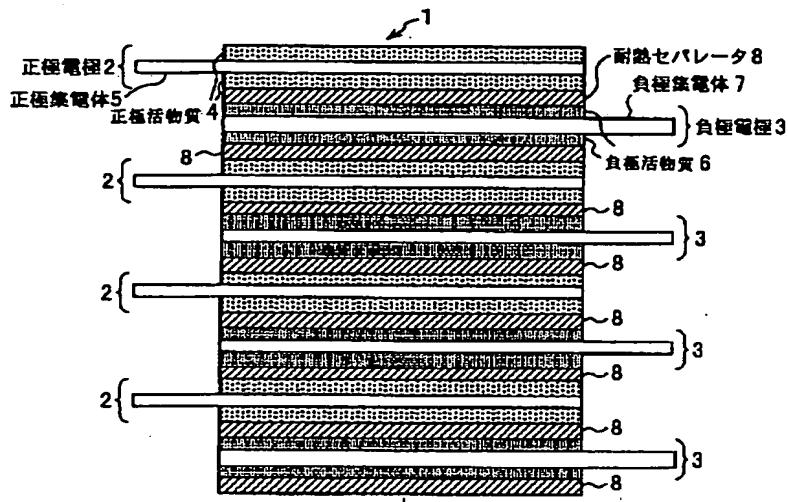
【図4】円筒型のリチウムイオン二次電池の分解斜視図である。

【図5】本発明のリチウムイオン二次電池の要部を示す拡大断面図である。

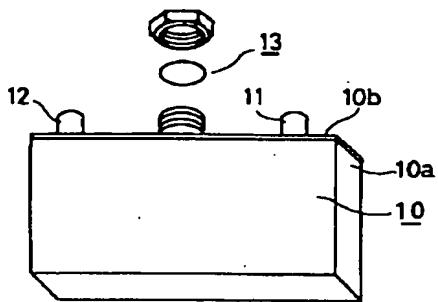
40 【符号の説明】

1、14：積層体、2：正極電極、3：負極電極、4：正極活性物質、5：正極集電体、6：負極活性物質、7：負極集電体、8：セパレータ、9：ポリプロピレン微多孔膜、10：電池ケース、11：正極リード体、12：負極リード体、13、51：安全弁、15：Oリング、16：絶縁カラー、17：絶縁リング、18：ナット、19：ネジ部、44：渦巻状積層体、45：負極リード、46：正極リード、47：電池缶、48：電池蓋、49：負極端子、50：正極端子。

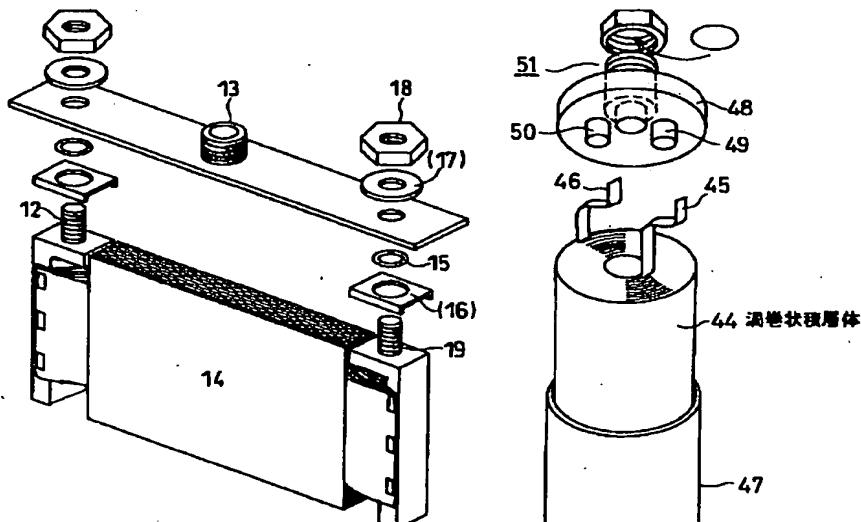
【図1】



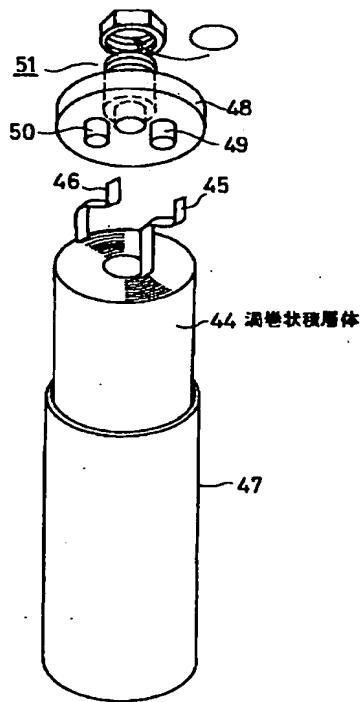
【図2】



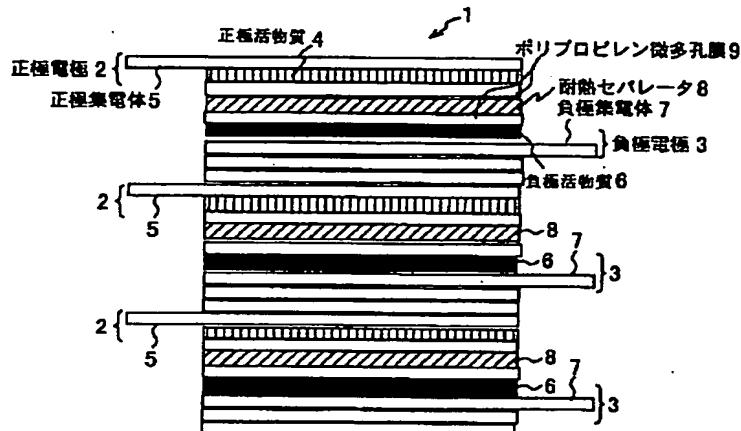
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72)発明者 藤松 照美

東京都江戸川区東篠崎2-3-2 王子製
紙株式会社製紙技術研究所内

(72)発明者 雪田 康夫

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ
一株式会社内

(72)発明者 小島 和也

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニ
一株式会社内